Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/012205

International filing date: 01 July 2005 (01.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-202191

Filing date: 08 July 2004 (08.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 11 August 2005 (11.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 7月 8日

出 願 番 号

 Application Number:
 特願2004-202191

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

番号 JP2004—202191
The country code and number of your priority application,

人

to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

願

出

住友電工ハードメタル株式会社

Applicant(s): 住友電気工業株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 7月27日



【書類名】 特許願 【整理番号】 10410258 【提出日】 平成16年 7月 8日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 B 2 3 B 2 7 / 0 0 B23P 15/28C 2 3 C 1 4 / 0 0 【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式 会社内 【氏名】 森口 秀樹 【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式 会社内 【氏名】 福井 治世 【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式 会社内 【氏名】 今村 晋也 【発明者】 【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大 阪 製作所内 【氏名】 山口 浩司 【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊 丹製作所内 【氏名】 飯原 順次 【特許出願人】 【識別番号】 503212652 【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 【氏名又は名称】 住友電工ハードメタル株式会社 【代表者】 鴻野 雄一郎 【特許出願人】 【識別番号】 0 0 0 0 0 0 2 1 3 0 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社 【代表者】 松本 正義 【代理人】 【識別番号】 100064746 【弁理士】 【氏名又は名称】 深見 久郎 【選任した代理人】 【識別番号】 100085132 【弁理士】 【氏名又は名称】 森田 俊雄 【選任した代理人】 【識別番号】 100083703 【弁理士】

【氏名又は名称】

仲村 義平

```
【選任した代理人】
  【識別番号】
              100096781
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
              堀井 豊
【選任した代理人】
  【識別番号】
              100098316
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
              野田 久登
【選任した代理人】
  【識別番号】
              100109162
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
              酒井 將行
【手数料の表示】
  【予納台帳番号】
              008693
  【納付金額】
              16,000円
【提出物件の目録】
  【物件名】
              特許請求の範囲
  【物件名】
              明細書
              図面 1
  【物件名】
  【物件名】
              要約書
  【包括委任状番号】 0310388
  【包括委任状番号】 9908053
```

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

基材と、該基材上に形成された被膜とを備える表面被覆切削工具であって、

前記被膜は、前記基材上の最外層となるものであり、かつ圧縮応力を有しており、

前記圧縮応力は、前記被膜の厚み方向に強度分布を有するように変化しており、

前記強度分布は、前記被膜の表面において最大の圧縮応力を有するとともに、前記被膜の表面から、前記被膜の表面と前記被膜の底面との間に位置する中間点まで前記圧縮応力が連続的に減少し、前記中間点において極小点を有するとともに、前記中間点から前記被膜の底面まで圧縮応力が一定の値となることを特徴とする、表面被覆切削工具。

【請求項2】

前記圧縮応力は、一15GPa以上0GPa以下の範囲の応力であることを特徴とする、請求項1記載の表面被覆切削工具。

【請求項3】

前記中間点は、前記被膜の表面から、前記被膜の厚みの0.1%以上50%以下の距離を有して位置することを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の表面被覆切削工具。

【請求項4】

前記圧縮応力は、前記中間点において前記被膜の表面の圧縮応力の20~90%の値を 有することを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の表面被覆切削工具。

【請求項5】

前記圧縮応力は、前記中間点において前記被膜の表面の圧縮応力の40~80%の値を 有することを特徴とする、請求項4記載の表面被覆切削工具。

【請求項6】

前記圧縮応力は、前記被膜の表面において最大の圧縮応力を有するとともに、その最大の圧縮応力が前記被膜の表面から前記中間点の方向に向かって一定の距離の間維持された後、該圧縮応力が前記中間点まで連続的に減少することを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の表面被覆切削工具。

【書類名】明細書

【発明の名称】表面被覆切削工具

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1\]$

本発明は、ドリル、エンドミル、ドリル用刃先交換型チップ、エンドミル用刃先交換型チップ、フライス加工用刃先交換型チップ、旋削加工用刃先交換型チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップなどの切削工具に関し、特にその表面(最外層)に耐摩耗性等の特性を向上させる被膜を形成した表面被覆切削工具に関する。

【背景技術】

[0002]

従来、切削用の工具としては、超硬合金(WC-Co合金もしくはこれにTi(チタン)やTa(タンタル)、Nb(ニオブ)等の農窒化物を添加した合金)が用いられてきた。しかし、近年の切削の高速化に伴い、超硬合金、サーメット、あるいはアルミナ系や窒化珪素系のセラミックスを基材として、その表面にCVD(Chemical Vapor Deposition)法やPVD(Physical Vapor Deposition)法で元素周期律表のIVa、Va、VIa族金属やA1(アルミニウム)などの農化物、窒化物、農窒化物、ホウ窒化物、酸化物からなる被膜を3~20μmの厚さに被覆した硬質合金工具の使用割合が増大している。

[0003]

特に、PVD法による被覆は、基材強度の劣化を招かずに耐摩耗性を高め得るということから、ドリル、エンドミル、フライスまたは旋削加工用刃先交換型(スローアウェイ)チップなどの強度の要求される切削工具に多用されている。

 $[0\ 0\ 0\ 4\]$

近年、切削加工能率を一層向上させるため、切削速度がより高速になってきており、そのことに伴い工具には一層の耐摩耗性が要求されるようになってきている。しかし、高い耐摩耗性を要求すると靭性が低下するということから、高い耐摩耗性および高い靭性の双方を両立させることが要求されている。

[0005]

この要求に応える試みとして、このような切削工具の基材表面に形成された被膜において、圧縮応力等の内部応力を連続的または段階的に変化させる手法が提案されている(特許文献1)。このような提案により、耐摩耗性および靭性の両立という要求に対してはある程度の効果を挙げつつある。

[0006]

しかしながら、上記のような提案にかかる切削工具は、その被膜の圧縮応力が被膜表面側から基材表面側にかけて一律に増加乃至減少する態様のものであるため、靭性を顕著に向上させるには圧縮応力を基材表面側から被膜表面側にかけて増加させる必要があり、耐摩耗性を顕著に向上させるには圧縮応力を被膜表面側から基材表面側にかけて増加させる必要があった。

 $[0\ 0\ 0\ 7]$

すなわち、被膜表面において最大の圧縮応力を有する態様においては上記靭性に優れるものの、基材表面側に向けて連続的または段階的に圧縮応力が一律に減少するため耐摩耗性には劣っていた。逆に、基材表面側において最大の圧縮応力を有する態様においては耐摩耗性に優れるものの、被膜表面側に向けて連続的または段階的に圧縮応力が一律に減少するため靭性には劣っていた。

[0008]

特に被膜表面において最大の圧縮応力を有する態様の切削工具は、その大きな圧縮応力故に被膜形成後(コーティング終了後)または衝撃応力が負荷されたときに被膜が自己破壊し、微小な膜剥離(以下、膜チッピングと記す)が生じやすく、切削工具としての外観品質や高精度加工時の切削性能に悪影響を与えていた。

 $[0\ 0\ 0\ 9\]$

この種の切削工具において靭性と耐摩耗性の両立は、最も基本的な特性の一つであるた

めこれら両者をさらに高度に両立させた切削工具の提供が望まれていた。

【特許文献1】特開2001-315006号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

 $[0\ 0\ 1\ 0\]$

本発明は、上記のような現状に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、 切削工具の靭性と耐摩耗性とを高度に両立させるとともに膜チッピングを抑制した表面被 覆切削工具を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

$[0\ 0\ 1\ 1]$

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねたところ、基材上に最外層として形成される被膜の表面部における圧縮応力を高めるとともに、その被膜の内部において圧縮応力の強度分布に極小点を形成すれば、高度な靭性を維持したままその極小点近傍において衝撃等の応力を緩和することができ膜チッピングに対する耐性も同時に向上するのではないかという知見を得た。またさらに研究を進めることにより、上記極小点から被膜の底面にかけて一定の圧縮応力を維持することにより同時に耐摩耗性も向上させられるのではないかという知見を得るに至った。本発明は、これらの知見に基づきさらに研究を重ねることにより完成されたものである。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

すなわち、本発明の表面被覆切削工具は、基材と、該基材上に形成された被膜とを備える表面被覆切削工具であって、該被膜は、該基材上の最外層となるものであり、かつ圧縮応力を有しており、該圧縮応力は、上記被膜の厚み方向に強度分布を有するように変化しており、該強度分布は、上記被膜の表面において最大の圧縮応力を有するとともに、上記被膜の表面から、上記被膜の表面と上記被膜の底面との間に位置する中間点まで該圧縮応力が連続的に減少し、該中間点において極小点を有するとともに、該中間点から上記被膜の底面まで圧縮応力が一定の値となることを特徴としている。

[0013]

ここで、上記圧縮応力は、-15GPa以上0GPa以下の範囲の応力とすることができる。また上記中間点は、上記被膜の表面から、上記被膜の厚みの<math>0.1%以上50%以下の距離を有して位置するものとすることができる。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

また上記圧縮応力は、上記中間点において上記被膜の表面の圧縮応力の20~90%の値を有するものとすることができる。

$[0\ 0\ 1\ 5]$

また上記圧縮応力は、上記中間点において上記被膜の表面の圧縮応力の40~80%の値を有するものとすることができる。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

また上記圧縮応力は、上記被膜の表面において最大の圧縮応力を有するとともに、その最大の圧縮応力が上記被膜の表面から上記中間点の方向に向かって一定の距離の間維持された後、該圧縮応力が上記中間点まで連続的に減少するものとすることができる。

【発明の効果】

$[0\ 0\ 1\ 7]$

本発明の表面被覆切削工具は、上記のような構成を有することにより、靭性と耐摩耗性とを高度に両立させるとともに膜チッピングに対する耐性をも向上させた特性を有するものである。

[0018]

特に、上記被膜の表面において最大の圧縮応力を有することにより切削初期に生じる工具の欠損等を有効に防止し、切削工具としての靭性が向上するとともに、被膜内部の表面に近い部分に圧縮応力の強度分布の極小点を形成させたことによりその部分が被膜の自己破壊や衝撃等の応力を緩和する作用を奏することによって、膜チッピングに対する耐性が

飛躍的に向上したものとなる。

$[0\ 0\ 1\ 9]$

また、上記極小点から被膜の底面にかけて一定の圧縮応力を有することにより、耐摩耗性が飛躍的に向上したものとなる。

[0020]

このように本発明は、これらの効果が相乗的に作用することにより靭性と耐摩耗性とを高度に両立させるとともに膜チッピングに対する耐性を向上させることに成功したものである。

【発明を実施するための最良の形態】

[0021]

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。なお、以下の実施の形態の説明では、図面を用いて説明しているが、本願の図面において同一の参照符号を付したものは、同一部分または相当部分を示している。

[0022]

<表面被覆切削工具>

図1に示したように、本発明の表面被覆切削工具1は、基材2と、該基材上に形成された被膜3とを備えた構成を有している。なお、図1では、被膜3が基材2表面に直接接するように形成されているが、被膜3が最外層となる限り被膜3と基材2との間には後述するように任意の中間層が形成されていても差し支えない。このように任意の中間層が形成されている場合であっても、基材上に形成された被膜という表現を使用するものとする。

[0023]

このような本発明の表面被覆切削工具は、ドリル、エンドミル、ドリル用刃先交換型チップ、エンドミル用刃先交換型チップ、フライス加工用刃先交換型チップ、旋削加工用刃先交換型チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップなどの切削工具として好適に用いることができ、とりわけ重切削用または断続切削用の用途に好適であるとともに、フライス加工用の用途に特に適したものとなっており、これらの用途で靭性および耐摩耗性に優れたものとなる。さらに、膜チッピングに対する耐性にも優れることから被削材の仕上げ面粗さが向上し、被削材の仕上げ面光沢にも優れることから粗仕上同時加工が可能である。

[0024]

< 基材 >

本発明の表面被覆切削工具に用いられる基材は、この種の用途の基材として従来公知のものであればいずれのものも使用することができる。たとえば、超硬合金(たとえばWC基超硬合金、WCの他、Coを含み、あるいはさらにTi、Ta、Nb等の炭窒化物を添加したものも含む)、サーメット(TiC、TiN、TiCN等を主成分とするもの)、高速度鋼、セラミックス(炭化チタン、炭化硅素、窒化硅素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウムなど)、立方晶型窒化硼素焼結体、またはダイヤモンド焼結体のいずれかであることが好ましい。

[0025]

これらの各種基材の中でも、特にWC基超硬合金、サーメット、立方晶型窒化硼素焼結体を選択することが好ましい。これは、これらの基材が特に高温硬度と強度とのバランスに優れ、上記用途の表面被覆切削工具の基材として優れた特性を有するためである。

[0026]

< 被膜>

本発明の被膜は、上記の基材上に形成されるものであって最外層となるものである。このように形成されている限り、必ずしも上記基材を全面に亘って被覆している必要はなく、上記基材の表面に該被膜が形成されていない部分が含まれていても差し支えない。なお、被膜を一旦形成した後に、任意の後加工によりその被膜の表面の一部が除去される場合には、それが除去された後に新たに最表面に露出した層についても本発明の対象の被膜となる。また、後述のように基材と被膜との間に中間層が形成されている場合において、そ

の被膜が任意の後加工により除去されて中間層が最外層として露出する場合には、その露出部分については該中間層が本発明の被膜となる(この場合、該中間層が複数の層で形成されている場合には、その複数の層のうち最外層(最表面となる層)が本発明の被膜となる)。

[0027]

このような被膜は、工具の耐摩耗性、耐酸化性、靭性、使用済み刃先部の識別のための色付性等の諸特性を向上させる作用を付与するために形成されるものであり、その組成は特に限定されるものではなく従来公知のものを採用することができる。たとえば、元素周期律表の IV a 族元素、V a 族元素、V I a 族元素、A 1(アルミニウム)、B (ホウ素)、S i(シリコン)およびG e(ゲルマニウム)からなる群から選ばれる少なくとも 1種の元素の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、炭酸化物、炭窒酸化物またはこれらの固溶体により構成されるものをその組成として例示することができる。

[0028]

特に、Ti、Al、($Ti_{l-x}Al_x$)、($Al_{l-x}V_x$)、($Ti_{l-x}Si_x$)、($Al_{l-x}Cr_x$)、($Ti_{l-x-y}Al_xSi_y$)または($Al_{l-x-y}Cr_xV_y$)の窒化物、炭窒化物、 窒酸化物または炭窒酸化物(式中 x、 y は l 以下の任意の数)等(これらにさらに B、Cr 等を含むものも含む)をその好適な組成として例示することができる。

[0029]

より好ましくは、TiCN、TiN、TiSiN、TiSiCN、TiAIN、TiA ICrN、TiAISiN、TiAISiCrN、AICrCN、AICr VN、TiBN、TiAIBN、TiSiBN、TiBCN、TiAIBCN、TiSi BCN、AIN、AICN、AIVON等を挙げることができる。なお、これ らの組成中、各原子比は上記一般式の例に倣うものとする。

[0030]

また、このような被膜は、単層として形成されるものとする。ここで単層とは、その積層数は1層であっても複数層であってもよいが、各層を構成する構成元素の種類が同一である構造をいうものとする。このため、構成元素の種類が同一のものである限り、原子比の異なるものが複数積層されていてもここでいう単層に含まれるものとする。

$[0\ 0\ 3\ 1]$

本発明の被膜としては、特に被膜全体を通して構成元素の種類が同一であり、その原子 比も同一のもので構成されていることが好ましい。

[0032]

<被膜の厚み>

本発明の被膜の厚みは、特に限定されるものではないが、 0.1μ m以上 10μ m以下であることが好ましい。その厚みが 0.1μ m未満では、被膜の形成による諸特性の向上効果が十分に得られなくなることがあり、 10μ mを超えると被膜自体が容易に剥離することがあるからである。

[0033]

<被膜の形成方法>

本発明の被膜の形成方法は、特に限定されるものではないが、物理的蒸着法(PVD法)により形成することが好ましい。このように物理的蒸着法を採用することより、強度分布が形成されるように被膜の圧縮応力を容易に変化させることができるからである。

$[0\ 0\ 3\ 4\]$

すなわち、被膜の圧縮応力は、本発明者の研究によると、物理的蒸着法により被膜を形成する時の温度、反応ガス圧、基板バイアス電圧等の影響を受けることが判明しており、その中でも特に被膜を形成する時の基板バイアス電圧の影響が最も大きいことが判明している。

[0035]

これは、たとえば基材に対して大きな基板バイアス電圧をかけると、被膜を構成する元素がイオン状態で基材に対して高エネルギーで供給され、このためこれら両者が衝突する

ときの衝撃が大きくなり、その結果として形成される被膜の圧縮応力が大きくなるものと 考えられる。また、逆に基板バイアス電圧が小さい場合は、そのような基材とイオン状態 の元素との衝突による衝撃も小さく、以って圧縮応力も小さくなるものと推測される。

[0036]

したがって、被膜の圧縮応力が、被膜の厚み方向に対して強度分布を有するようにする ためには、基材上に被膜を形成する際に、物理的蒸着法を採用し、その基板バイアス電圧 を調節することにより、実行することができる。

 $[0\ 0\ 3\ 7\]$

このように本発明の被膜の形成方法としては、物理的蒸着法を採用することが好ましいが、他の形成方法として知られる化学的蒸着法を除外するものではない。

[0038]

このような物理的蒸着法としては、基板バイアス電圧の調節が可能なスパッタリング法、イオンプレーティング法等、従来公知の方法を挙げることができる。特に、それらの各種方法の中でもイオンプレーティング法またはマグネトロンスパッタリング法を採用することが好ましい。

[0039]

ここで、イオンプレーティング法とは、金属を陰極とし、真空チャンバーを陽極として、金属を蒸発、イオン化させると同時に基材に負の電圧(基板バイアス電圧)をかけることによりイオンを引き出し、基材表面に金属イオンを堆積する方法をいう。なお、この方法において、真空中に窒素を入れ、金属と反応させれば該金属の窒化化合物が形成されることになる。たとえば金属としてチタンを用い、窒素と反応させれば窒化チタン(TiN)が形成される。

[0040]

このようなイオンプレーティング法にも種々のものがあるが、特に、原料元素のイオン 率が高いカソードアークイオンプレーティング法を採用することが特に好ましい。

 $[0\ 0\ 4\ 1\]$

このカソードアークイオンプレーティング法を用いると、被膜を形成する前に基材表面に対して金属のイオンボンバードメント処理が可能となるため、被膜の密着性が飛躍的に向上するという効果を得ることもできる。このため、密着性という意味からもカソードアークイオンプレーティング法は好ましいプロセスである。

[0042]

一方、マグネトロンスバッタリング法とは、真空チャンバー内を高真空にした後、Arガスを導入してターゲットに高電圧を印加しグロー放電を生じさせ、このグロー放電によりイオン化したArをターゲットに向けて加速照射させターゲットをスバッタすることにより、飛び出してイオン化されたターゲット原子は、ターゲット一基板間の基板バイアス電圧によって加速され基材上に堆積されることによって成膜される方法をいう。このようなマグネトロンスパッタリング法には、バランスドマグネトロンスパッタリング法、アンバランスドマグネトロンスパッタリング法等がある。

[0043]

<被膜の圧縮応力>

本発明の被膜は、圧縮応力を有している。そして、該圧縮応力は一15GPa以上0GPa以下の範囲の応力であることが好ましい。より好ましくは、その下限を一10GPa、さらに好ましくは一8GPaである。また、その上限は、より好ましくは一0.5GPaであり、さらに好ましくは一1GPaである。

[0044]

被膜の圧縮応力が一15GPa未満となると、切削工具の形状(刃先が極めて小さい鋭角であるものや複雑な形状をしたもの等)により、特に刃先稜線部で被膜が剥離する場合がある。また、被膜の圧縮応力が0GPaを越えると、被膜の応力は引張状態となるので、被膜に亀裂を生じ、これが原因となって工具自体が欠損する場合がある。

[0045]

ここで、本発明でいう圧縮応力とは、被膜に存する内部応力(固有ひずみ)の一種であって、「一」(マイナス)の数値(単位:GPa)で表されるものである。このため、圧縮応力(内部応力)が大きいという表現は、上記数値の絶対値が大きくなることを示し、また、圧縮応力(内部応力)が小さいという表現は、上記数値の絶対値が小さくなることを示す。

[0046]

また、このような本発明の圧縮応力は、 $sin^2\phi$ 法という方法で測定されるものである。 X線を用いた $sin^2\phi$ 法は、多結晶材料の残留応力の測定方法として広く用いられている。 この測定方法は、「X線応力測定法」(日本材料学会、1981 年株式会社養賢堂発行)の $54\sim66$ 頁に詳細に説明されているが、本発明ではまず並傾法と側傾法とを組み合せてX線の侵入深さを固定し、測定する応力方向と測定位置に立てた試料表面法線を含む面内で種々の ϕ 方向に対する回折角度 2θ を測定して 2θ $-sin^2\phi$ 線図を作成し、その切配からその深さ(被膜の表面からの距離)までの平均圧縮応力を求めることができる。そして、同様にして異なる深さまでの平均圧縮応力を順次測定することにより、被膜の厚み方向の圧縮応力の強度分布を求めることができる。

[0047]

より具体的には、X線源からのX線を試料に所定角度で入射させ、試料で回折したX線をX線検出器で検出し、該検出値に基づいて内部応力を測定するX線応力測定方法において、試料の任意箇所の試料表面に対して任意の設定角度でX線源よりX線を入射させ、試料上のX線照射点を通り試料表面で入射X線と直角な ω 軸と、試料台と平行で ω 軸を回転させた時に入射X線と一致するX軸を中心に試料を回転させるときに、試料表面と入射X線とのなす角が一定となるように試料を回転させながら、回折面の法線と試料面の法線とのなす角度 ω を変化させて回折線を測定することによって、試料内部の圧縮応力を求めることができる。

[0048]

なお、このような被膜の厚み方向の強度分布を求めるX線源としては、X線源の質(高輝度、高平行性、波長可変性等)の点で、シンクロトロン放射光(SR)を用いることが好ましい。

[0049]

なおまた、上記のように圧縮応力を $2\theta-s$ i $n^2\phi$ 線図から求めるためには、被膜のヤング率とポアソン比が必要となる。しかし、該ヤング率はダイナミック硬度計等を用いて測定することができ、ポアソン比は材料によって大きく変化しないため 0 · 2 前後の値を用いればよい。本発明では、特に正確な圧縮応力値が特に重要となるわけではなく、圧縮応力の強度分布が重要である。このため、 $2\theta-s$ i $n^2\phi$ 線図から圧縮応力を求めるに際して、ヤング率を用いることなく格子定数および格子面間隔を求めることにより圧縮応力の強度分布の代用とすることもできる。

[0050]

<強度分布>

本発明の被膜の上記圧縮応力は、上記被膜の厚み方向に強度分布を有するように変化している。ここで被膜の厚み方向とは、被膜の表面から被膜の底面(該被膜は基材上の最外層となるためその最外層の最も基材側の面)に向かう方向であって、被膜の表面に対して垂直となる方向である。図1の被膜3の部分の拡大断面図である図2を用いてより具体的に説明すれば、被膜の厚み方向とは、被膜の表面4から被膜の底面6に向かう矢印7で示される方向である。なお、矢印7は、便宜上、被膜の表面4から被膜の底面6に向かう方向で示されているが、被膜の表面に対して垂直となる方向である限りこの上下方向を限定する必要はなく、被膜の底面6から被膜の表面4に向かうものであってもよい。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

また、上記強度分布とは、圧縮応力の大きさが上記被膜の厚み方向に向かって分布を形成して変化することを示すものである。したがって、該圧縮応力が被膜の厚み方向に強度分布を有するとは、換言すれば圧縮応力の大きさが被膜の表面と平行の方向ではなく、被

膜の表面と垂直の方向に変化することを意味するものである。

[0052]

そして上記強度分布は、上記被膜の表面において最大の圧縮応力(換言すれば絶対値が最大となる圧縮応力)を有するとともに、上記被膜の表面から、上記被膜の表面と上記被膜の底面との間に位置する中間点まで圧縮応力が連続的に減少し、その中間点において極小点を有するとともに、その中間点から上記被膜の底面まで圧縮応力が一定の値となることを特徴としている。

[0053]

この特徴を、図2および本発明の強度分布の一例を示す図3を用いてより詳しく説明する。図3は、被膜の厚み方向として、被膜の表面からの距離を横軸とし、圧縮応力を縦軸として強度分布をグラフ化したものである。

[0054]

まず、図2に示したように、上記の中間点5とは、上記被膜の表面4と上記被膜の底面6との間に位置するものであるが、上記被膜の表面4からの垂直方向の距離で示せば、必ずしも被膜の厚み(被膜の表面4から被膜の底面6までの垂直方向の距離)の1/2になる必要はない。通常、このような中間点5は、被膜の底面6よりは被膜の表面4に近いところに位置するものである。

[0055]

好ましくはこのような中間点5は、上記被膜の表面から、上記被膜の厚み(上記被膜の表面4から上記被膜の底面6までの垂直方向の距離)の0.1%以上50%以下の距離を有して位置することが好ましく、より好ましくはその下限を0.3%、さらに好ましくは0.5%、その上限を40%、さらに好ましくは35%とすることが好適である。0.1%未満の場合には、衝撃力の高い断続切削等の過酷な重切削に用いた場合、圧縮応力の付与が不完全となり欠損の抑制効果が見られなくなる場合がある。また、50%を超えると、被膜内部において圧縮応力を低減した効果が低下し、膜チッピングに対する耐性の向上作用が示されなくなる場合がある。

[0056]

なお、このような中間点において、上記圧縮応力は上記被膜の表面における圧縮応力の $20 \sim 90\%$ の値を有していることが好ましい。より好ましくは、その上限が 85%、 さらに好ましくは 80%、その下限が 30%、さらに好ましくは 40%である。

$[0\ 0\ 5\ 7]$

この値が20%未満となる場合、十分な靭性が得られなくなることがあり、また90% を超えると衝撃吸収(応力の緩和)が不完全となり膜チッピングの抑制効果が見られなく なる場合がある。

[0058]

一方、上記の極小点とは、位置的には上記の中間点(図3においては被膜の表面からの距離が約 0.1μ mとなる地点)において観察されるものであり、被膜の表面において最大となる圧縮応力(図3においては約-5 G P a の値を有する圧縮応力)が、被膜の底面6に向かって連続的に減少していき、この極小点においてその減少の度合いが変化することを示すものである。ここで、減少の度合いが変化するとは、図3に示したようにこの極小点を境として圧縮応力が被膜の底面の方向に向かって一定の値となることを示している。したがって、この極小点とは、数学の関数用語である極小点と同意またはそれより広義の意味を有するものである。

[0059]

このような極小点は、上記の強度分布において 1 点のみ存在するものであり、上記特許 文献 1 における段階的変化(階段状の変化)とは根本的に異なるものである。

$[0\ 0\ 6\ 0\]$

なお、図3においては、被膜の表面(すなわち被膜の表面からの距離が0μmの地点)においてのみ圧縮応力が最大となっているが、本発明の態様としては、このように被膜の表面からの距離が0μmの地点のみにおいて最大の圧縮応力を有する場合のみに限らず、

図4に示したように被膜の表面からこの最大の圧縮応力が被膜の底面方向に向かって一定の距離(好ましくは 0.5μ m以下)の範囲内で維持される場合も含むものとする。すなわち、上記圧縮応力は、上記被膜の表面において最大の圧縮応力を有するとともに、その最大の圧縮応力が上記被膜の表面から上記中間点の方向に向かって一定の距離(好ましくは 0.5μ m以下)の間維持された後、該圧縮応力が上記中間点まで連続的に減少する態様が含まれる。

$[0\ 0\ 6\ 1\]$

このように被膜表面の最大の圧縮応力が、その被膜の表面から被膜の底面方向に向かって一定の距離の範囲内で維持されると、特に優れた靭性を有することとなるため好ましい

[0062]

また、上記被膜の表面から上記中間点まで圧縮応力が連続的に減少するとは、図3に示したように下に凸の状態で減少する場合だけではなく、上に凸の状態で減少する場合や直線的に減少する場合も含まれる。さらに、一部分において増加したり、減少の度合い(傾き)が途中で変化しているような場合であっても、全体として上記被膜の表面から上記中間点に向けて減少していれば、ここでいう連続的に減少する場合に含まれるものとする。

[0063]

また、上記中間点から上記被膜の底面まで圧縮応力が一定の値となるとは、圧縮応力が完全に一定の数値を有する場合だけではなく、実質的に一定とみなされる場合も含まれる

$[0\ 0\ 6\ 4]$

このように本発明においては、その強度分布が上記被膜の表面において最大の圧縮応力を有するとともに、上記被膜の表面から、上記被膜の表面と上記被膜の底面との間に位置する中間点まで連続的に減少し、その中間点において極小点を有したものとなっている。このように被膜の表面において最大の圧縮応力を有することにより、被膜表面で発生するクラックの発生を可能な限り抑制し、かつその極小点近傍において被膜表面部の大きな圧縮応力による被膜の自己破壊を防止し、被膜表面に負荷される衝撃等の応力を緩和することで、靭性と膜チッピングに対する耐性に優れるという卓越した効果が示される。

[0065]

さらに本発明においては、上記中間点から上記被膜の底面まで圧縮応力が一定の値となることにより、被膜の自己破壊を抑制でき極めて優れた耐摩耗性が提供される。このようにして、本発明の表面被覆切削工具は、靭性と耐摩耗性および膜チッピングに対する耐性とを両立させることに成功したという極めて優れた効果を示すものである。

$[0\ 0\ 6\ 6]$

このような優れた効果は、上記のような極小点を有さず、被膜の表面から被膜の底面に向かって圧縮応力が連続的または段階的に一律に減少乃至増加することを特徴とする従来の表面被覆切削工具(特許文献 1)においては示すことができない格別の効果である。

$[0\ 0\ 6\ 7]$

<その他>

本発明の表面被覆切削工具においては、図5に示すように上記基材2と上記被膜3との間に任意の中間層8を形成することができる。このような中間層8は、通常耐摩耗性を向上させたり、基材と被膜との密着性を向上させたりする特性を有するものであり、1層または複数層として形成することができる。なお、この場合、上記被膜の底面6は、被膜3と中間層8とが接する面となる。

[0068]

このような中間層は、たと之ばTiN、TiCN、TiSiN、TiAIN、AICrN、AIVN、TiAICrN、TiAISiN、TiAISiCrN、AICrVN等により構成することができる。なお、これらの組成中、各原子比は上記被膜の組成として例示した一般式の例に倣うものとする。

【実施例】

[0069]

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の被膜の化合物組成はXPS(X線光電子分光分析装置)によって確認した。また圧縮応力および厚み(または被膜表面からの距離)は、上述のsi $n^2 \phi$ 法により測定した。

[0070]

 $sin^2\phi$ 法による測定において、使用したX線のエネルギーは10keVであり、回折ピークは $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ (実施例 $1\sim6$)および $Al_{0.7}Cr_{0.3}N$ (実施例 $7\sim10$)の(200)面とした。そして、測定した回折ピーク位置をガウス関数のフィッティングにより決定し、 $2\theta-sin^2\phi$ 線図の傾きを求め、ヤング率としてはダイナミック硬度計(MTS社製ナノインデンター)を用いて求めた値を採用し、ボアソン比にはTiN(0.19)の値を用いて応力値とした。

$[0 \ 0 \ 7 \ 1]$

なお、以下では被膜をカソードアークイオンプレーティング法により形成しているが、例えばバランスドまたはアンバランスドスパッタリング法によっても成膜することは可能である。また、以下では特定の被膜組成のものを形成しているが、これ以外の組成のものでも同様の効果を得ることができる。

$[0 \ 0 \ 7 \ 2]$

< 実施例1~6>

<表面被覆切削工具の作製>

まず、表面被覆切削工具の基材として、以下の表1に示す材質と工具形状(後述の各特性の評価方法により異なる)を有する切削用刃先交換型チップを用意し、これをカソードアークイオンプレーティング装置に装着した。

[0073]

【表 1】

	耐摩耗性の評価		靭性
	連続切削試験	断続切削試験	の評価
基材の材質 (JIS)	P20	P20	K20
工具形状	CNMG120408	CNMG120408	SDKN42M
被削材	SCM435	SCM435 (4 溝)	S50C 穴材
切削速度 (m/min)	350	320	180
送り (mm/rev)	0. 3	0. 3	
切り込み (mm)	2. 0	1. 5	2. 0
切削油剤	使用	使用	不使用

$[0\ 0\ 7\ 4]$

続いて、真空ポンプにより該装置のチャンバー内を減圧するとともに、該装置内に設置されたヒーターにより上記基材の温度を450 ℃に加熱し、チャンバー内の圧力が1.0 × 10^{-4} Paとなるまで真空引きを行なった。

[0075]

次に、アルゴンガスを導入してチャンバー内の圧力を3.0Paに保持し、上記基材の基板バイアス電源の電圧を徐々に上げながら-1500Vとし、基材の表面のクリーニングを15分間行なった。その後、アルゴンガスを排気した。

【0076】

次いで、上記基材上に直接接するように形成される被膜として $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ が 3μ mの厚みで形成されるように、金属蒸発源である合金製ターゲットをセットするとともに

、反応ガスとして窒素ガスを導入させながら、基材(基板)温度450℃、反応ガス圧4.0Paとし、基板バイアス電圧を以下の表2のように変化させることにより、カソード電極に100Aのアーク電流を供給し、アーク式蒸発源から金属イオンを発生させることにより、以下の表3に示す圧縮応力の強度分布を有する実施例1~6の本発明の表面被覆切削工具を作製した。

[0077]

【表 2】

Νo.	基板バイアス電圧/経過時間		
実施例 1	開始~40分	40分~60分	
	-50V	-50V~-150V	
実施例 2	開始~40分	40分~60分	
	-75V	-75V~-150V	
実施例 3	開始~40分	40分~60分	
	-100V	-100V~-150V	
実施例 4	開始~50分	50分~60分	
	-75V	-75V~-150V	
実施例 5	開始~58分	58分~60分	
	-75V	-75V~-150V	
実施例 6	開始~59分	59分~60分	
	-75V	-75V~-150V	

[0078]

なお、上記の表において記載されている時間は、合金製ターゲットにより金属イオンの蒸発を開始してからの経過時間を示している。また、各欄に示されている電圧の数値は、上記の経過時間に対応する基板のバイアス電圧を示しており、たとえば「-50 V」というように単一の数値が記載されている場合は、その経過時間を通して基板バイアス電圧が一定であったことを示している。この場合被膜における圧縮応力も一定の値を有することになる。-方、「-50 V~-150 V」というように範囲をもって記載されている場合は、その経過時間において基板バイアス電圧を-50 V から徐々に-150 V まで一定速度で増大させたことを示しており、この場合被膜の圧縮応力は徐々に増大することとなるが、電圧の増大を開始したところにおいて圧縮応力の極小点が形成されることになる。

[0079]

このように基板バイアス電圧を経過時間との関係で変化させたり一定の数値とすることにより、被膜中の圧縮応力の強度分布において極小点や圧縮応力が一定の値となる部分を形成することができる。

[080]

No.	表面の圧縮応力	中間点	極小点
実施例 1	-5.0GРa	43.3% (1.3 μ m)	—1.8 G Ра
実施例 2	-5.1GРа	43.3% (1.3μm)	—3.0 G Ра
実施例3	-5.0GP a	43.3% (1.3 μ m)	-4.0GРа
実施例 4	-4.9GРа	16.7% (0.5 μ m)	-3.0GPa
実施例 5	—5. 2G P a	3.3% (0.1 μ m)	—3. 2G Ра
実施例 6	−5.0GPa	$1.0\%~(0.03\mu~{ m m})$	—2.9 G Ра

[0081]

なお、上記表において表面の圧縮応力の欄に記載されている数値は、被膜の表面において示される最大の圧縮応力を示している。また、中間点の欄に記載されている数値は、被膜の厚み方向の距離として被膜の表面から中間点までの距離を示している(「%」表示の数値は被膜の厚みに対するものであり、「 μ m」表示との両者で示している)。また、極小点の欄に記載されている数値は、その極小点における圧縮応力を示しており、この圧縮応力は被膜の底面まで一定の値となる。

[0082]

このようにして、実施例 1 ~ 6 の本発明の表面被覆切削工具は、基材と、該基材上に形成された被膜とを備え、該被膜は、該基材上の最外層となるものであり、かつ圧縮応力を有しており、該圧縮応力は、上記被膜の厚み方向に強度分布を有するように変化しており、該強度分布は、上記被膜の表面において最大の圧縮応力を有するとともに、上記被膜の表面から、上記被膜の表面と上記被膜の底面との間に位置する中間点まで該圧縮応力が連続的に減少し、該中間点において極小点を有するとともに、該中間点から上記被膜の底面まで圧縮応力が一定の値となるものである。

[0083]

なお、比較のため、合金製ターゲットにより金属イオンの蒸発を開始してから 60 分間かけて基板バイアス電圧を-20 V \sim -150 V まで一律に上昇させることを除き、上記と同様にして表面被覆切削工具を作製した(比較例 1)。

[0084]

この比較例1の表面被覆切削工具は、被膜の圧縮応力の強度分布が極小点を有さず、被膜の底面から被膜の表面にかけて一律に増加するものであった。

[0085]

< 実 施 例 7 ~ 1 0 >

<表面被覆切削工具の作製>

まず、表面被覆切削工具の基材としては、実施例 1 ~ 6 において用いたものと同じものを用いた。そして、この基材をカソードアークイオンプレーティング装置に装着した。

[0086]

続いて、真空ポンプにより該装置のチャンバー内を減圧するとともに、該装置内に設置されたヒーターにより上記基材の温度を450 ℃に加熱し、チャンバー内の圧力が1.0 × 10^{-4} Paとなるまで真空引きを行なった。

[0087]

次に、アルゴンガスを導入してチャンバー内の圧力を3.0Paに保持し、上記基材の基板バイアス電源の電圧を徐々に上げながら-1500Vとし、基材の表面のクリーニングを15分間行なった。その後、アルゴンガスを排気した。

[0088]

次いで、上記基材上に直接接するように形成される被膜として $A 1_{0.7} C r_{0.3} N$ が 3_{μ} mの厚みで形成されるように、金属蒸発源である合金製ターゲットをセットするとともに

、反応ガスとして窒素を導入させながら、基材(基板)温度 450 $\mathbb C$ 、反応ガス圧 4.0 Paとし、基板バイアス電圧を以下の表 4 のように変化させることにより、カソード電極に 100 Aのアーク電流を供給し、アーク式蒸発源から金属イオンを発生させることにより、以下の表 5 に示す圧縮応力の強度分布を有する実施例 $7 \sim 10$ の本発明の表面被覆切削工具を作製した。

[0089]

【表4】

No.	基板バイアス電圧/経過時間		
実施例7	開始~58分	58分~60分	
	-50V	-50V~-200V	
実施例8	開始~58分	58分~60分	
	-50V	-50V~-175V	
実施例 9	開始~58分	58分~60分	
	-50V	-50V~-100V	
実施例10	開始~58分	58分~60分	
	-50V	-50V~-75V	

[0090]

なお、上記の表において記載されている時間は、表2の場合と同様、合金製ターゲットにより金属イオンの蒸発を開始してからの経過時間を示している。また、各欄に示されている電圧の数値も、表2の場合と同様、上記の経過時間に対応する基板のバイアス電圧を示している。

[0091]

【表5】

No.	表面の圧縮応力	中間点	極小点
実施例7	-8. 2G P а	3.3% (0.1 μ m)	-1.8GPa
実施例8	-6.0GP a	3.3% (0.1 μ m)	−2.0GPa
実施例 9	—4. 1 G Р а	3.3% (0.1 μ m)	—2. 1G Р а
実施例10	—3.3GP a	3.3% (0.1 μ m)	-2.2GPa

[0092]

なお、上記表において表面の圧縮応力の欄に記載されている数値は、表3の場合と同様に被膜の表面において示される最大の圧縮応力を示している。また、中間点の欄に記載されている数値も、表3の場合と同様に被膜の厚み方向の距離として被膜の表面から中間点までの距離を示している(「%」表示の数値は被膜の厚みに対するものであり、「 μ m」表示との両者で示している)。極小点の欄に記載されている数値も、表3の場合と同様、その点における圧縮応力を示しており、この圧縮応力は被膜の底面まで一定の値となる。

[0093]

このようにして、実施例7~10の本発明の表面被覆切削工具は、基材と、該基材上に形成された被膜とを備え、該被膜は、該基材上の最外層となるものであり、かつ圧縮応力を有しており、該圧縮応力は、上記被膜の厚み方向に強度分布を有するように変化しており、該強度分布は、上記被膜の表面において最大の圧縮応力を有するとともに、上記被膜の表面から、上記被膜の表面と上記被膜の底面との間に位置する中間点まで該圧縮応力が連続的に減少し、該中間点において極小点を有するとともに、該中間点から上記被膜の底

面まで圧縮応力が一定の値となるものである。

[0094]

なお、比較のため、合金製ターゲットにより金属イオンの蒸発を開始してから60分間かけて基板バイアス電圧を $-20V \sim -200V$ まで一律に上昇させることを除き、上記と同様にして表面被覆切削工具を作製した(比較例2)。

[0095]

この比較例2の表面被覆切削工具は、被膜の圧縮応力の強度分布が極小点を有さず、被膜の底面から被膜の表面にかけて一律に増加するものであった。

[0096]

<表面被覆切削工具の耐摩耗性の評価>

上記で作製した実施例 $1 \sim 1$ 0 および比較例 $1 \sim 2$ の表面被覆切削工具のそれぞれについて、以下に示す条件による湿式(水溶性エマルジョン)の連続切削試験および断続切削試験を行なった。そして、刃先の逃げ面摩耗幅が 0 . 2 mmを超える時間を切削時間として測定した。

[0097]

なお、切削条件は、上記の表1に示した通りである。

[0098]

表面被覆切削工具の耐摩耗性の評価結果として上記で測定した切削時間を下記表6および表7に示す。切削時間が長いもの程耐摩耗性が優れていることを示している。また、連続切削試験においては、被削材の仕上げ面の光沢の有無についても観察し、その観察結果を同じく表6および表7に示す。この場合、「光沢あり」とは被削材の仕上げ面が光沢を有することを示し、「白濁」とは被削材の仕上げ面が光沢を有さず白濁したことを示す。

[0099]

表 6 および表 7 から明らかなように、連続切削試験においても断続切削試験においても 実施例 $1 \sim 1$ 0 の本発明に係る表面被覆切削工具は、比較例 $1 \sim 2$ の表面被覆切削工具に 比し、さらに耐摩耗性が向上するとともに仕上げ面に光沢を得ることができ、表面被覆切 削工具の寿命がさらに向上していることを確認した。

[0100]

<表面被覆切削工具の靭性の評価>

上記で作製した実施例 $1 \sim 1$ 0 および比較例 $1 \sim 2$ の表面被覆切削工具のそれぞれについて、以下に示す条件で靭性の評価試験を行なった。

 $[0\ 1\ 0\ 1]$

[0102]

表面被覆切削工具の靭性の評価結果として上記で測定した最大送りを下記表 6 および表 7 に示す。最大送り量が大きくなる程靭性が優れていることを示している。

 $[0\ 1\ 0\ 3\]$

表 6 および表 7 から明らかなように、実施例 1 ~ 1 0 の本発明に係る表面被覆切削工具は、比較例 1 ~ 2 の表面被覆切削工具に比し、さらに靭性が向上していることを確認した

 $[0\ 1\ 0\ 4\]$

【表 6】

	耐摩耗性の評価		靭性
Νo.	連続切削試験	断続切削試験	の評価
実施例 1	35分(光沢あり)	30分	0.5mm/刃
実施例 2	39分(光沢あり)	33分	0.55mm/刃
実施例3	30分(光沢あり)	25分	0.5mm/刃
実施例 4	43分(光沢あり)	37分	0.55mm/刃
実施例 5	55分(光沢あり)	50分	0.65mm/刃
実施例 6	48分(光沢あり)	4 2 分	0.6mm/刃
比較例 1	3分(白濁)	10秒	0.1mm/刃

[0105]

【表 7】

	耐摩耗性の評価		靭性
No.	連続切削試験	断続切削試験	の評価
実施例 7	30分(光沢あり)	23分	0.45mm/刃
実施例8	32分(光沢あり)	2 5 分	0.50mm/刃
実施例 9	34分(光沢あり)	28分	0.55mm/刃
実施例10	33分(光沢あり)	26分	0.55mm/刃
比較例 2	3分(白濁)	15秒	0.1mm/刃

$[0\ 1\ 0\ 6\]$

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】

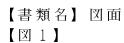
$[0\ 1\ 0\ 7]$

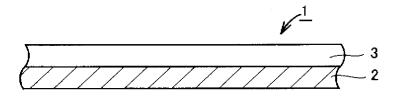
- 【図1】本発明の表面被覆切削工具の概略断面図である。
- 【図2】本発明の表面被覆切削工具の被膜の部分を拡大した概略断面図である。
- 【図3】被膜の圧縮応力の強度分布の一態様を示すグラフである。
- 【図4】被膜表面の最大の圧縮応力が一定の距離維持される場合の、被膜の圧縮応力 の強度分布の一態様を示すグラフである。
- 【図5】中間層を形成した本発明の表面被覆切削工具の概略断面図である。

【符号の説明】

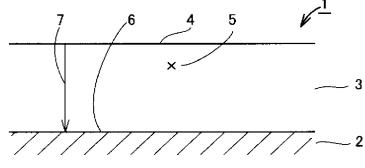
[0108]

1 表面被覆切削工具、2 基材、3 被膜、4 被膜の表面、5 中間点、6 被膜の底面、7 矢印、8 中間層。

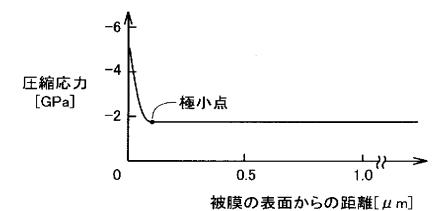




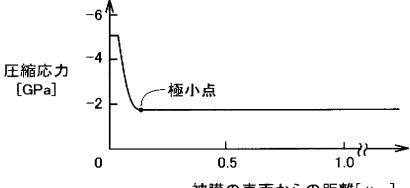
【図2】



【図3】

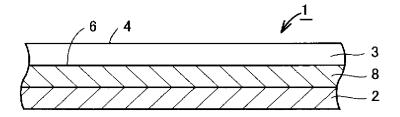


【図4】



被膜の表面からの距離[μm]

【図5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明は、切削工具として靭性と耐摩耗性さらには膜チッピングに対する耐性とを両立させた表面被覆切削工具を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の表面被覆切削工具は、基材と、該基材上に形成された被膜とを備えるものであって、該被膜は、該基材上の最外層となるものであり、かつ圧縮応力を有しており、該圧縮応力は、上記被膜の厚み方向に強度分布を有するように変化しており、該強度分布は、上記被膜の表面において最大の圧縮応力を有するとともに、上記被膜の表面から、上記被膜の表面と上記被膜の底面との間に位置する中間点まで該圧縮応力が連続的に減少し、該中間点において極小点を有するとともに、該中間点から上記被膜の底面まで圧縮応力が一定の値となることを特徴としている。

【選択図】

図 1

出願人履歷

5 0 3 2 1 2 6 5 2 20030611 新規登録

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社 00000829 新規登録

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社